ÜBER

BENZYLARSENVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

ULRICH PAETOW

AUS ROSTOCK.

ROSTOCK.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON ADLER'S ERBEN.

1885.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0113

Die nachstehender Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen wurden im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt und bilden eine Fortsetzung von dessen Forschungen über aromatische Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Ich bin diesem meinem hochverehrten Lehrer zu tiefstem Danke verpflichtet, sowohl für die bereitwillige Ueberlassung des nötigen Materials und die vielfache Unterstützung in Rat und That, als auch für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen. Es ist mir ausserdem eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Arzruni für seine mir gütigst ausgeführten optischen Untersuchungen, sowie Herrn Dr. W. La Coste für seine freundlichen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Rostock, November 1885.

Ulrich Paetow.

Inhalts-Uebersicht.

Einleitung.
Darstellung der Di- und Tribenzylarsenverbindungen.
Tribenzylarsin und dessen Derivate.
Dibenzylarsintrichlorid.
Dibenzylarsinsäure und deren Derivate.
Monobenzylarsenchlorür.

Einleitung.

Seitdem Bunsen's klassische Arbeiten über die Kakodylverbindungen[1]) durch Baeyer's Untersuchungen über die Verbindungen des Arsens mit dem Methyle[2]) ihre endgültige Interpretation im Sinne moderner chemischer Anschauungsweise gefunden haben, ist das Gebiet der organischen Arsenverbindungen lange Zeit hindurch fast ganz ohne Bearbeitung geblieben. Die Erkenntnis dieser Körperklasse wurde ermöglicht durch A. W. Hofmann's und Wurtz' inzwischen erfolgte, glänzende Entdeckung der organischen Basen, durch Löwig's und seiner Schüler Synthesen der alkylirten Metall- und Metalloidverbindungen[3]), die eine unmittelbare Folge der Arbeiten der Ersteren waren, durch Cahours' synthetische Darstellung des Kakodyls[4]), sowie durch Baeyer's eigene Forschungen. Für einen Zeitraum von nahezu zwei Dezennien (1858—75) sind auf diesem Felde der organischen Chemie nur zwei Arbeiten von Bedeutung zu verzeichnen: Hofmann's Versuche über die Abkömmlinge der Arsenbasen[5]) und Cahours' Untersuchung der Verbindungen des Arsens mit Alkoholradikalen[6]), wodurch Baeyer's Theorie bestätigt und ergänzt wurde. In diese zwei Jahrzehnte fällt noch Cahours'

---

[1]) Bunsen: Ann. d. Chem. u. Pharm. 37,1; 42,14; 46,1.

[2]) Baeyer: ibid. 107,257.

[3]) Landolt: Untersuchungen über die Arsenäthyle. Inaug.-Dissert. Breslau 1853.
Ann. d. Chem. u. Pharm. 89,301.

[4]) Cahours u. Riche: Compt. rend. 39,541.

[5]) Hofmann: Ann. Chem. Pharm. Supplement 1,311.

[6]) Cahours: ibid. 122,192.

Darstellung des Arsentripropyls[1]), die freilich von geringerer Wichtigkeit ist, der Vollständigkeit halber aber nicht unerwähnt bleiben darf. Erst im Jahre 1875 wurde die Untersuchung der organischen Arsenverbindungen energisch wieder aufgenommen, indem Michaelis, veranlasst durch seine Forschungen auf dem Gebiete der aromatischen Phosphorverbindungen, die Synthese der entsprechenden Arsenverbindungen anstrebte und im Verein mit La Coste eine grosse Anzahl solcher Verbindungen[2]) untersuchte, die alle als Derivate des Phenylarsenchlorürs und Tolylarsenchlorürs, den beiden Ausgangssubstanzen, aufgefasst werden können. Diese Arbeiten haben von neuem den engen Zusammenhang des Arsens und Phosphors bewiesen, vornehmlich aber dargethan, dass das Arsen, in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffresten, vielfach einen ganz anderen Charakter zeigt, als wenn seine drei Affinitäten durch Alkyle gesättigt sind. Die genannten Ausgangssubstanzen, Phenyl- und Tolylarsenchlorür, wurden durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl (resp. -tolyl) erhalten, wobei sich letztere entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

umsetzten. Eine andere, zur Darstellung von aromatischen Phosphorchlorüren sehr geeignete, Reaktion[3]), Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Phosphorchlorür, war bei der Darstellung der entsprechenden Arsenchlorüre nicht anwendbar, da sich in diesem Falle nur harzartige Produkte bilden[4]). Dagegen ist eine andere, vor einigen Jahren von Michaelis und Reese[5]) gefundene Reaktion für die Darstellung aromatischer Arsenverbindungen

---

[1]) Cahours: Compt. rend. 76,753.
Jahresber. d. Chem. ed. Naumann 26,519.

[2]) A. Michaelis u. W. La Coste: Ann. Chem. Pharm. 201,184.
208,1.
La Coste: Ueber aromat. Arsenverbdgn. Inaug.-Diss. Freiburg 1879.

[3]) Michaelis u. Paneck: Ann. Chem. Pharm. 212,205.

[4]) La Coste u. A. Michaelis: Ann. Chem. Pharm. 201,255.

[5]) Michaelis u. Reese: Berichte d. deutsch-chem. Gesschft. XV. 2876.
Reese: Ueber aromat. Antimonverbdgn. Soest 1885.

von grosser Wichtigkeit. Diese Chemiker fanden, dass sich durch Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von Phosphor-, Arsen- oder Antimontrichlorid mit Chlor- oder Brombenzol Triphenylphosphin, -arsin oder -stibin bilden, und dass diese Reaktion am glattesten bei Anwendung von Arsenchlorür verläuft. Michaelis und Reese stellten ferner fest, dass sich das Triphenylarsin beim Erhitzen mit Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr zu Monophenyl- oder Diphenylarsenchlorür — je nach dem Verhältnis der genannten Substanzen — umsetzt, dass man somit die Ausgangssubstanzen für alle früher dargestellten aromatischen Arsenverbindungen in leichter Weise erhalten könne.

Es schien mir nun nicht uninteressant, diese Reaktion, die mittlerweile auch zur Darstellung der drei isomeren Tolylstibine [1]) und einer Reihe aromatischer Siliciumverbindungen [2]) geführt hat, auf die Anwendbarkeit zur Gewinnung von Benzylarsenverbindungen zu untersuchen, um so mehr, da solche Substanzen, als den Kakodylverbindungen entsprechend, besonderes Interesse in Anspruch nehmen konnten. Da das Benzylchlorid sein Chloratom bei weitem leichter als das Chlorbenzol austauscht, so war zu vermuten, dass bei der Einwirkung von Arsenchlorür und Natrium auf dieses Chlorid die Reaktion noch energischer, als bei Anwendung von Chlorbenzol, verlaufen würde. Es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall; denn während Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzol und Arsenchlorür, das mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt ist, nach kurzer Zeit energisch einwirkt, werden Gemische von Arsenchlorür und Benzylchlorid unter denselben Bedingungen vonNatrium nur sehr langsam angegriffen, in welchem Verhältnisse auch immer diese Körper zusammengebracht werden mögen. Bei vorwaltendem Arsenchlorür findet sogar fast keine Einwirkung statt, und bei überschüssigem Benzylchlorid wird zwar das Natrium angegriffen, vornehmlich aber Dibenzyl gebildet.

---

[1]) A. Michaelis u. U. Genzken: Ber. chem. Ges. 17,925.

[2]) A. Polis: Ber. chem. Ges. 18,1540.

Am zweckmässigsten fand ich es, ein Verhältnis von einer Molekel Benzylchlorid zu zwei Molekeln Arsenchlorür anzuwenden, wobei ich zu einer Reihe von Benzylarsenverbindungen gelangte. Später beobachtete ich jedoch, dass durch Zusatz geringer Mengen von Essigäther die Reaktion ausserordentlich viel schneller verläuft, und hatte es nun in der Hand, grössere Mengen sowol von Dibenzylarsenverbindungen, als auch von Tribenzylarsin darzustellen. Ihr Verhalten, mehrere ihrer Derivate und Vergleiche mit den Kakodylverbindungen und Alkylarsinen, sowie mit den isomeren von La Coste und Michaelis dargestellten Tritolylarsenverbindungen sind Gegenstand nachstehender Abhandlung.

I.

Darstellung der Benzylarsenverbindungen.[1])

Werden Benzylchlorid und Arsenchlorür, in dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers gelöst, und fein zerschnittenes Natrium gegenseitiger Einwirkung ausgesetzt, so bilden sich je nach dem Verhältnis, in dem die beiden Chloride vorhanden sind, mehr oder weniger Di- und Tribenzylarsenverbindungen. Ist das Arsenchlorür vorwaltend, so findet so gut wie keine Einwirkung statt: ein mit 100 grm. Benzylchlorid, 100 gr. Arsenchlorür, 60 grm. Natrium und 500 cbcm. trockenem Aether gefüllter Kolben zeigte nach sechswöchentlichem Stehen bei einer Temperatur von durchschnittlich 15°—18° C. fast keine Veränderung seines Inhaltes. Das Natrium war nur teilweise ganz wenig angegriffen. Wiegt hingegen das Benzylchlorid vor, so bildet sich neben geringen Mengen von Dibenzylarsintrichlorid $(C_6 H_5 CH_2)_2 As Cl_3$ und Tribenzylarsindichlorid $(C_6 H_5 CH_2)_3 As Cl_2$ hauptsächlich Dibenzyl $C_6 H_5 CH_2 — CH_2 C_6 H_5$. Da das in jenem Falle angewandte Benzylchlorid sich zum Arsenchlorür wie eine Molekel des Einen zu einer des Anderen verhielt, und in diesem Falle dem Verhältnis von drei Molekeln desselben zu einer Molekel des Letzteren entsprach, so glaubte ich annehmen zu können, dass ein Gemenge von einer Molekel Arsenchlorürs und zwei Molekeln Benzylchlorids, also das zur Bildung von

[1]) Vorläufige Mittheilung: Ber. d. deutsch-chem. Ges. XVIII, 41.

Dibenzylarsintrichlorid nötige Arsen, Benzyl und Chlor, bei Einwirkung von Natrium in glatter Reaktion sich umsetzen würden. Wenn nun dieses auch nicht der Fall ist, so verläuft der Prozess bei diesen Gewichtsverhältnissen doch in der erwarteten Weise, namentlich insofern, als man dadurch grössere Mengen von Benzylarsenverbindungen und kein Dibenzyl erhält. Da sich hierbei Dibenzylarsintrichlorid und Tribenzylarsindichlorid bilden, so müssen sich das Arsenchlorür, Benzylchlorid und Natrium nach folgenden Gleichungen umsetzen:

I. $2\,C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 2\,Na = (C_6H_5CH_2)_2AsCl_3 + 2\,NaCl.$

II $3\,C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4\,Na = (C_6H_5CH_2)_3AsCl_2 + 4\,NaCl.$

Es addiren sich nach der ersten Gleichung also die durch Einwirkung von Natrium frei gewordenen Benzylreste einfach zu dem Arsenchlorür hinzu. Auffallend ist hiernach die Erscheinung, dass trotz der Neigung zur Bildung von Benzylarsenchloriden dieselben in dem früher erwähnten Falle nur in untergeordneter Menge entstehen, vornehmlich dagegen Dibenzyl. Die Affinität der Benzylreste zu einander muss somit grösser sein, wie zum Arsen, und es ist das Entstehen der beiden Benzylarsenchloride wohl lediglich dem Vorhandensein einer bestimmten Menge von Arsenchlorür zuzuschreiben, wodurch die Verwandtschaft der bezüglichen aromatischen Reste zu einander aufgehoben wird.

Zur Gewinnung der betreffenden Benzylarsenverbindungen wurde nun folgendermassen verfahren: 100 grm. Benzylchlorid und 72 grm. Arsenchlorür wurden mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt, 60 grm in feine Scheiben zerschnittenes Natrium hinzugefügt, und das Ganze in einem zwei Liter haltenden Kolben bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach etwa sieben Tagen wurde der Kolbeninhalt von selbst warm und der Aether geriet ins Sieden, so dass ein Rückflusskühler zur Anwendung kommen musste. Als der Aether nicht mehr kochte, wurde durch ein Faltenfilter filtrirt, auf dem Wasserbade abdestillirt und der dickflüssige, honigähnliche Rückstand mit gewöhnlichem Aether versetzt. Dadurch wurde ein pulveriger Nieder-

schlag ausgeschieden, weil die genannten Benzylarsenchloride in die, in Aether unlöslichen, Oxychloride übergehen, während alle harzartigen Substanzen vom Aether aufgenommen wurden. Der Vorgang hierbei wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$\text{I.}\quad (C_7H_7)_2AsCl_3 + 2H_2O = (C_7H_7)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} + 2HCl$$

$$\text{II.}\quad (C_7H_7)_3AsCl_2 + H_2O = (C_7H_7)_3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

Das Filtrat nochmals abdestillirt und der Rückstand in der oben angegebenen Weise behandelt, lieferte noch weitere Mengen von Oxychloriden. Diese, nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen ein weisses Pulver darstellend, wurden mit verdünnter Natronlauge gekocht, wodurch das Dibenzylarsinoxychlorid in dibenzylarsinsaures Natrium übergeführt wird, das in Lösung bleibt, während sich aus dem Oxychlorid des Tribenzylarsins Tribenzylarsinoxyd bildet, das in der kalten alkalischen Lösung äusserst schwer löslich ist. Die hierbei vorgehenden Umwandlungen finden ihren Ausdruck in den Formeln:

$$(C_7H_7)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} + 2NaOH = (C_7H_7)_2AsOONa + 2H_2O + NaCl.$$

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NaOH = (C_7H_7)_3AsO + H_2O + NaCl.$$

Es wurde daher nach dem Erkalten filtrirt und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure die Dibenzylarsinsäure gefällt, die dann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein erhalten wird. Das zurückbleibende Tribenzylarsinoxyd wird am vorteilhaftesten durch Kochen mit vielem Wasser in Lösung gebracht, woraus es sich beim Erkalten abscheidet. Es ist diese Methode zur Reindarstellung des Oxydes, obwol sie, wegen der sehr geringen Löslichkeit desselben in Wasser, ziemlich umständlich ist, deshalb allen andern vorzuziehen, weil dem Oxyde hartnäckig Harze anhängen, die beim Kochen mit Wasser zusammenschmelzen

und durch Filtriren leicht abgetrennt werden können. Schneller kommt man allerdings zum Ziele, wenn man das Rohprodukt in Alkohol löst, soviel Wasser hinzusetzt, bis die klare Lösung sich trübt, mit Thierkohle einige Zeit kocht und dann filtrirt.

Aus den Natriumrückständen lassen sich noch einige Gramme der Dibenzylarsinsäure gewinnen, wenn man dieselben absiebt, das feine Pulver unter gut ziehendem Abzug in Wasser wirft und die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt. An Reinheit steht die so erhaltene Säure der aus dem Hauptprodukte gewonnenen weit nach.

Durch Kochen des Gemisches am Rückflusskühler wird die Reaktion nicht beschleunigt oder verändert. Da nun ähnliche langsam verlaufende chemische Prozesse durch geringe Mengen von Essigäther wesentlich befördert werden, so versetzte ich das Gemisch von einer Molekel Arsenchlorür, zwei Molekeln Benzylchlorid und Natrium nach dem Verdünnen mit Aether mit einigen Cubikcentimetern Essigäthers, wozu ich anfangs den käuflichen, später über Natrium destillirten benutzte, da nur bei Anwendung des letzteren der Prozess in der gewünschten Weise geleitet werden kann. Durch die Anwesenheit dieses Aethers wird die Reaktion sofort eingeleitet und kann, allerdings auf Kosten der Ausbeute, bis zu solcher Heftigkeit gesteigert werden, dass die ganze Umsetzung in zwei Stunden beendet ist. Bei Gegenwart von Essigäther erhält man nun auch Tribenzylarsin, es bleibt aber die Ausbeute an demselben ganz die gleiche, sowol wenn das Verhältnis des Benzylchlorides zum Arsenchlorür zwei zu eins, als auch wenn es drei zu eins ist. In beiden Fällen wird ganz dieselbe Menge Benzylchlorid zur Bildung von Benzylarsenverbindungen gebraucht, denn das im letzteren Falle mehr vorhandene wird zu Dibenzyl zersetzt. Da die Ausbeute bei dieser Reaktion sowol von der Temperatur als von dem mehr oder minder schnellen Verlauf abhängig ist, so verfährt man am sichersten folgendermassen: 100 grm. Benzylchlorid und 72 grm. Arsenchlorür werden in einem Literkolben mit 500 cbcm. trockenem Aether verdünnt, stark durchgeschüttelt, mit 50 grm. fein zer-

schnittenem Natrium und 5 ccm. über Natrium destillirtem Essigäther versetzt und durch nochmaliges starkes Schütteln eine gleichmässige Verteilung des Inhaltes herbeigeführt. Der Kolben wird mit Rückflusskühler versehen und in ein geräumiges Gefäss gestellt, damit er nötigenfalls mit Kühlwasser umgeben werden kann. Je nach der Temperatur des Raumes, die am besten recht niedrig ist, gerät dann der Aether in einer halben oder einer Stunde ins Sieden, das man, falls es zu heftig wird, durch Eingiessen von kaltem Wasser in das Kühlgefäss mässigt. War diese Vorsichtsmassregel nötig, so lässt man die Kühlung einige Zeit wirken, entfernt sie aber spätestens nach einer Stunde wieder. Steigert sich dann nochmals die Temperatur bis zum starken Kochen des Aethers, so wiederholt man die Kühlung, was jedoch nur bei hoher Temperatur der umgebenden Luft nötig wird. Nach fünf bis sechs Stunden giebt man wieder drei Cubikcentimeter Essigäther hinzu und beobachtet dieselben Massregeln wie vorher. Allmählig wird der Inhalt von selbst kalt und nach achtzehn bis zwanzig Stunden beginnt ein Teil des gebildeten Tribenzylarsins sich in klaren, ziemlich grossen prismatischen Krystallen auszuscheiden. Ich habe in der Regel die Reaktion am Vormittag eingeleitet und fand dann am anderen Morgen dieselbe beendet. Wenn die Umsetzung fertig ist, darf das Produkt nicht lange stehen gelassen werden, weil dann sekundäre Zersetzungen eintreten, welche die an sich schon sehr geringe Ausbeute sehr verringern Von hundert Gramm Benzylchlorid und 72 gr. Arsenchlorür werden im günstigsten Falle 15 bis 20 grm Tribenzylarsin, 10 grm. Dibenzylarsinsäure und fünf bis sieben Gramm Tribenzylarsinoxyd erhalten.

Zur Trennung der drei Benzylarsenverbindungen wird filtrirt und das Natrium so lange mit wasserfreiem Aether ausgekocht, bis keine Krystalle mehr daran haften; diese Auszüge werden zum ersten Filtrat hinzugegeben. Nach Abdestilliren des Aethers erhält man eine honiggelbe zähe Flüssigkeit, die bald vollständig erstarrt. Aus der Farbe dieses Rückstandes kann man schon sehen, ob der Prozess

normal verlaufen ist, denn je heller jener erscheint, um so grösser ist die Ausbeute. Bräunliche Farbe deutet auf zu starke Verharzung. Man übergiesst diesen Rückstand nun mit viel Alkohol, wodurch das Tribenzylarsin und ein Teil des Dibenzylarsintrichlorides, letzteres als Oxychlorid, sich ausscheiden, während das Tribenzylarsindichlorid als Oxychlorid und der andere Teil des Dibenzylarsinoxychlorides in Lösung gehen. Die Ersteren werden abfiltrirt, mit der Pumpe abgesogen und mit Alkohol gut nachgewaschen; das Filtrat wird nach dem Abdestilliren des Alkohols in derselben Weise, wie auf Seite 12 angegeben, auf Dibenzylarsinsäure und Tribenzylarsinoxyd verarbeitet. Das Tribenzylarsin und das Dibenzylarsinoxychlorid werden durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, dem etwas alkoholisches Ammoniak zugefügt wird, getrennt; in der Kälte scheidet sich das Arsin fast vollständig aus, während das Ammoniumsalz der Dibenzylarsinsäure in Lösung bleibt.

Nach allen diesen Operationen bleibt endlich ein mehr oder weniger bräunliches Harz zurück, aus dem sich nach sehr langem Stehen noch etwas Oxychlorid abscheidet. Durch Destillation des Harzes im luftverdünnten Raume erhält man eine farblose, sehr dicke, arsenhaltige Flüssigkeit, die gegen die meisten Reagentien indifferent ist und aus der ich keine einheitlichen Körper isoliren konnte.

II.

Tribenzylarsin und dessen Derivate.

Tribenzylarsin.

$(C_6 H_5 CH_2)_3 As.$

Das Tribenzylarsin (oder Triphenyltrimethylarsin), ein Isomeres des von A. Michaelis und W. La Coste dargestellten p. Tritolylarsins krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, (oft fünf bis sieben Centimeter) langen, klaren, monoklinen Nadeln, die bei 104° schmelzen. Herr Prof. Arzruni, der die grosse Güte hatte, die mit dem Goniometer nicht messbaren Krystalle mikroskopisch zu untersuchen, teilte mir darüber folgendes mit:

„Krystalle monosymmetrisch, tafelartig nach der Sym-
„metrieebene. Ausser dieser treten auf: ein vertikales
„Prisma und sowol + mP als — mP, womit aber
„nicht gesagt sein soll, dass der Index der beiden
„Hemipyramiden derselbe ist. Die ebenen Winkel (auf
„der Symmetrieebene) betragen bei den beiden Pyra-
„miden gegen die Vertikalaxe 110° resp. $120^1/_2{}^0$. Die
„Krystalle führen zahlreiche langgestreckte Flüssigkeits-
„einschlüsse, die parallel der Vertikalaxe gelagert sind.
„Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur
„Symmetrieebene und fast genau normal zu der Längs-
„ausdehnung der Krystalle. Im convergenten Lichte
„zwei Büschel sichtbar; die Axenaustritte vom Mittel-
„punkte anscheinend gleich weit entfernt. Axe b wahr-
„scheinlich erste Mittellinie."

Tribenzylarsin ist leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und unzersetzt nicht destillirbar. Es teilt mit den Arsinen der Fettreihe die Eigenschaft, sich mit Alkyljodiden zu vereinigen, welche Fähigkeit seinem oben erwähnten Isomeren, sowie dem Triphenylarsin abgeht. Wie diese addirt es leicht Chlor, Brom und Jod, bildet aber damit so unbeständige Verbindungen, dass dieselben, ohne Veränderung zu erleiden, nicht isolirt werden können. Derartige Additionsprodukte nehmen sehr begierig die Elemente des Wassers auf, unter Bildung von Oxykörpern, die beim Behandeln mit Alkalien in das Tribenzylarsinoxyd übergehen. Gegen Chlorwasserstoffsäure ist es sehr beständig, denn es kann, ohne Veränderung zu erleiden, damit gekocht werden. Oxydationsmittel wirken stark zersetzend darauf ein. Schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Tribenzylarsins wird ein, wenn auch nur sehr kleiner, Teil desselben in Benzoesäure und arsenige Säure zersetzt. Diese höchst eigentümliche Erscheinung bemerkte ich, als ich das Arsin aus Aether umzukrystallisiren versuchte, um es von anhängender Dibenzylarsinsäure zu befreien. Die völlig geruchlose Substanz nahm beim Verdunsten des Lösungsmittels den Geruch nach Benzaldehyd an, und nach dem Fortsein allen Aethers hingen dem Rückstande kleine ölige Tröpfchen an. Da ich anfangs glaubte, das benutzte Tribenzylarsin sei nicht völlig rein gewesen, so wiederholte ich den Versuch in etwas modifizirter Weise. Ich löste ein Gramm des Arsins in heissem Aether und verjagte denselben möglichst schnell auf dem Wasserbade. Den Rückstand kochte ich mit Wasser und filtrirte die ungelöste Substanz von dem wässerigen Auszuge ab; dieser schied beim Erkalten Krystalle ab, die sich als Benzoesäure erwiesen, während die Lösung, mit Salzsäure angesäuert, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff den gelben Niederschlag von Arsensulfür gab; jener war unverändertes Arsin. Mit diesem verfuhr ich ebenso und fand, dass wiederum ein Teil des Arsins verändert war. Da dies Verhalten offenbar auf leichte Oxydirbarkeit des Tribenzylarsins deutete, eine

Eigenschaft, die zwar den Alkylarsinen, jedoch nicht den bis jetzt dargestellten aromatischen zukommt, so untersuchte ich das Veraltehn des Arsins gegen verdünnte Salpetersäure. In der That fand beim Kochen desselben mit dieser Säure eine vollständige Zersetzung statt, indem sich Benzoesäure und Arsensäure bildeten.

Analysen[1]) des Arsins führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1967 grm Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,5220 grm CO_2, entsprechend 0,14236 gr C und 0,1108 grm H_2O, entsprechend 0,01231 grm H; II. 0,2120 grm Substanz gaben 0,5624 grm CO_2, entsprechend 0,15338 grm C und 0,1198 grm H_2O, entsprechend 0,01330 grm H.

Zur Arsenbestimmung wurden 0,1982 grm Substanz mit Brom und Wasser einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180°—200° erhitzt[2]); der Rohrinhalt wurde in ein Glas gespült, das Brom durch Kochen und Einleiten von Luft verjagt, filtrirt, etwas eingedampft und die Arsensäure nach dem Fällen mit Magnesiumgemisch als pyroarsensaure Magnesia bestimmt. Ich erhielt 0,0869 grm $Mg_2\,As_2O_7$, die 0,04207 grm As entsprechen.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As$:		Gefunden:		
		I	II	III
As	= 21,54 %	—	—	21,37
C_{21}	= 72,42 %	72,37	72,35	—
H_{21}	= 6,04 %	6,25	6,27	—
	100,00			

Tribenzylarsin-Quecksilberchlorid $(C_7H_7)_3As.HgCl_2$.

Eine ätherische Lösung des Arsins mit in Aether gelöstem Quecksilberchlorid versetzt, giebt bei Anwendung concentrirter Lösungen einen flockigen, bei Anwendung verdünnter einen feinkrystallinischen, weissen Niederschlag. Derselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt, worin er in der Hitze schwer, in der Kälte fast unlöslich ist, feine weisse Nadeln vom Schmelz-

[1]) Bei Berechnung dieser wie aller folgenden Analysen sind die von Lothar Meyer und Seubert neu berechneten Atomgewichtszahlen zu Grunde gelegt.

[2]) Eine mir von Herrn Dr. W. La Coste vorgeschlagene Methode, die nach Untersuchungen desselben (Privatmitteilung) vielfacher Anwendung fähig zu sein scheint.

Confer.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII 2111.

punkte 159°. Zur Fesstellung der Zusammensetzung dieser Verbindung wurde ihr Quecksilbergehalt bestimmt.

0,2747 grm Substanz wurden in Alkohol gelöst, und in die warme Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag von HgS wurde mit heissem Alkohol, Chloroform und Aether nachgewaschen und als solches gewogen. Jene Menge lieferte 0,1031 HgS entsprechend 0,08895 grm Hg.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3$ As. $HgCl_2$:	Gefunden:
Hg = 32,36	32,38

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird aus dem Tribenzylarsinquecksilberchlorid unter Abscheidung von Quecksilberoxyd Tribenzylarsin regenerirt entsprechend der Gleichung: $(C_7 H_7)_3$ As Hg $Cl_2 + 2$ KOH = $(C_7 H_7)_3$ As + HgO + KCl + H_2O.

Durch diese Umwandlung unterscheidet es sich wesentlich vom Triphenylarsinquecksilberchlorid, das bei der analogen Reaktion Triphenylarsinhydroxyd neben metallischem Quecksilber liefert. Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung wird wieder Arsin gebildet; das freiwerdende Arsin verbindet sich jedoch teilweise mit Schwefel zu dem bei 213° schmelzenden Tribenzylarsinsulfid. Mit wässerigem Alkali geht schon in der Kälte bei starkem Schütteln eine Umwandlung des Quecksilberchloridadditionsproduktes vor, jedoch nur eine unvollständige; vollständig beim Kochen damit; es wird auch in diesem Falle Tribenzylarsin frei.

Tribenzylarsinoxyd $(C_7 H_7)_3$ As.O.

Die Fähigkeit, direkt ein Oxyd zu bilden, teilt das Tribenzylarsin mit den Alkylarsinen und dem p. Tritolylarsin, während das Triphenylarsin unter denselben Bedingungen zunächst ein Hydroxyd bildet, das erst beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen eine Molekel Wasser abspaltet und dadurch in das Oxyd übergeht. Das Tribenzylarsinoxyd ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol. Am besten ausgebildete Krystalle erhält man durch Lösen des Oxydes in verdünntem Alkohol (2 Wasser, 1 Alkohol) in der Siedehitze und allmähliges Erkaltenlassen. Es bildet dann wohl ausgebildete, scheinbar

rhombische Prismen, die bei 219° — 220° schmelzen. Die Krystalle zeigen starke Lichtbrechung, sind aber weder messbar noch optisch zu bestimmen. Wahrscheinlich sind sie isomorph mit dem später erwähnten, dem Oxyd entsprechenden, Sulfid, das rhombisch ist. Das Tribenzylarsinoxyd bildet mit den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure sehr charakteristische salzartige Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind. Dieselben werden erhalten durch Zusatz der betreffenden Säure zur wässrig-alkoholischen Lösung des Oxydes. Sie entstehen auch aus dem Arsin, wenn dasselbe in Aether gelöst und mit einer ätherischen Halogenlösung versetzt wird, als weisse Niederschläge, die sich bei Anwendung von gewöhnlichem Aether sofort, bei trockenem Aether erst nach einiger Zeit bilden, woraus wol zu schliessen ist, dass sich in diesem Falle zunächst die Dichloride bilden, die durch Aufnahme von Feuchtigkeit, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, in die Oxyverbindungen übergehen. Alle diese Körper zeigen grosse Krystallisationsfähigkeit, sind gegen Wasser beständig, lösen sich leicht in Alkohol, fast garnicht in Wasser und Aether und regeneriren beim Erwärmen mit Alkali das Oxyd.

Analysen des Tribenzylarsinoxydes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2080 grm Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,1063 grm H_2O entsprechend 0,01191 grm H und 0,5284 grm CO_2 entsprechend 0,1441 grm C. II. 0,2057 grm Substanz gaben 0,1102 grm H_2O entsprechend 0,0122 grm H und 0,5240 grm CO_2 entsprechend 0,1429 grm C.

Bei einer nach der beim Tribenzylarsin angegebenen Methode ausgeführten Arsenbestimmung gaben 0,2321 grm Substanz 0,09762 grm $Mg_2As_2O_7$ entsprechend 0,04726 grm As.

Berechnet für $(C_7H_7)_3AsO$:	Gefunden:		
	I	II	III
C_{21} = 69,20	69,23	69,47	—
H_{21} = 5,78	5,73	5,95	—
As = 20,62	—	—	20,36

Tribenzylarsinoxychlorid

$(C_7 H_7)_3 As \overset{OH}{Cl}$ oder $(C_7 H_7)_3 AsO,HCl$.

bildet aus Alkohol umkrystallisirt mikroskopisch kleine Krystalle, die bei 162°—163° schmelzen. Es ist von den Körpern dieser Gruppe der in Alkohol am leichtesten lösliche und ganz unlöslich in säurehaltigem Wasser.

Es entsteht als höchst voluminöser, weisser Niederschlag auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer wässrigen Lösung des Oxydes. Um die Zusammensetzung dieser so erhaltenen Verbindung festzustellen, wurde ihr Chlorgehalt bestimmt und eine Elementaranalyse ausgeführt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in Alkohol und Wasser gelöst und in der Wärme mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure versetzt. Der Chlorsilberniederschlag wurde mit heissem Alkohol und dann mit Wasser nachgewaschen.

Von 0,4949 grm Substanz erhielt ich 0,1769 grm Ag Cl, entsprechend 0,0437423 grm Cl, und von 0,4680 grm Substanz 0,1680 grm AgCl, entsprechend 0,04154 grm Cl.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferten 0,1867 grm Substanz 0,4299 grm CO_2, entsprechend 0,11724 grm C und 0,0951 grm H_2O, entsprechend 0,01056 grm H.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 As \overset{OH}{Cl}$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cl =	8,85 %	8,84 %	8,87 %	
C_{21} =	62,90 %	—	—	62,79 %
H_{22} =	5,50 %	—	—	5,49 %

Tribenzylarsinoxybromid $(C_7 H_7)_3 As \overset{OH}{Br}$

krystallisirt aus Alkohol in ziemlich grossen, weissen, tafelartigen Krystallen, die vielleicht rhombisch sind. Die Begrenzungen an den Enden sind sehr unregelmässig. Auslöschung im polarisirten Lichte parallel; Axenebene normal zur Tafelfläche und zur Längsausdehnung der Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°—129°. Es wird wie das Chlorid dargestellt.

Eine analog obiger Chlorbestimmung ausgeführte Analyse zur Ermittelung des Bromgehaltes führte zu folgendem Resultat: 0,4200 grm Substanz ergaben 0,1770 grm AgBr, dem 0,07532 grm Br entsprechen.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 As\overset{OH}{Br}$:	Gefunden:
Br = 17,97 %.	= 17,93 %.

Tribenzylarsinoxyjodid $(C_7 H_7)_3 As\overset{OH}{J}$ bei 78° schmelzend und in flachen, scheinbar tetragonalen Tafeln krystallisirend, kann aus dem Oxyd vermittelst Jodwasserstoffsäure nicht mehr rein erhalten werden, da es durch dieselbe eine weitergehende Zersetzung erleidet. Es ist eine sehr unbeständige Verbindung und verliert beim Liegen an der Luft, wobei es citronengelb wird, sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol Jodwasserstoffsäure. Zur Analyse verwandte ich aus Arsin und Jod in ätherischer Lösung dargestelltes Oxyjodid, das sich, dem Schmelzpunkte und der Farbe nach, scheinbar ganz rein ausschied. Den Jodbestimmungen, sowie einer Verbrennung zufolge enthält es eine Molekel Krystallwasser, denn ich fand:

	I.	II.	III.	IV.
J =	24,40	24,47	24,52	—
C =	—	—	—	48,31
H =	—	—	—	5,00

während für $(C_7 H_7)_3 As\overset{OH}{J} + H_2O$ berechnet ist:

J = 24,12; C = 47,92; H = 4,57 und für

$(C_7 H_7)_3 As\overset{OH}{J}$:

J = 25,78; C = 51,23; H = 4,48.

Da eine Bestimmung des Wassergehaltes wegen der grossen Zersetzbarkeit der Substanz nicht ausgeführt werden konnte, so ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die niedrigen Zahlen für Jod und Kohlenstoff bedingt sind durch teilweise Zersetzung, und dem Jodid die Zusammensetzung $(C_7 H_7)_3 As\overset{OH}{J}$ zukommt. Giebt man zu einer Lösung von

Tribenzylarsinoxyd in Alkohol vorsichtig Jodwasserstoffsäure, so scheidet die Flüssigkeit beim Eingiessen eines jeden Tropfens derselben eine gelblichpulverige Masse aus, die aber beim Schütteln sofort wieder in Lösung geht. Erst wenn Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss vorhanden ist, entsteht ein bleibender, flockiger, rötlich gefärbter Niederschlag, der nach dem Abwaschen mit geringen Mengen Aethers hellgelb erscheint und bei 95° unter tiefer Rotfärbung schmilzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hieraus Tribenzylarsinoxyjodid. Ziemlich übereinstimmende Analysen des erwähnten Niederschlages — ich fand: 39,23 % J; 39,91 % J; 39,57 % J — deuten darauf, dass sich ein Tribenzylarsindijodid $(C_7 H_7)_3 As J_2$ gebildet hatte, das 42,15 % J — enthält. Die Umsetzung scheint im Sinne der Gleichung:

$$(C_7 H_7)_3 AsO + 2HJ = (C_7 H_7)_3 As J_2 + H_2O$$

zu verlaufen und ein Teil des gebildeten Jodides durch das vorhandene Wasser wieder zersetzt zu werden; der vollständige Uebergang in das Oxyjodid wird wol durch die überschüssige Jodwasserstoffsäure verhindert.

Tribenzylarsinoxynitrat $(C_7 H_7)_3 As \begin{matrix} OH \\ NO_3 \end{matrix}$.

In derselben Weise, wie durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure, wird durch Salpetersäure in einer wässrigen Lösung des Tribenzylarsinoxydes ein Niederschlag hervorgebracht. Derselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt feine, weisse Nadeln, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

Volumetrische Stickstoffbestimmung nach dem Zulkovski'schen Verfahren: 0,9065 grm Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt 27,5 cbcm Stickstoff bei 748 mm Druck und 14° C. Dieselben entsprechen 0,031837 grm. N.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 As \begin{matrix} OH \\ NO_3 \end{matrix}$:	Gefunden:
N = 3,28 %.	3,51 %.

Tribenzylarsinsulfid $(C_7 H_7)_3 As S$

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Tribenzylarsinoxydes Schwefelwasserstoff, so wird ein in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton unlösliches, in heissem

Chloroform und Eisessig schwer lösliches Pulver gefällt. Dasselbe bildet aus kochendem Eisessig umkrystallisirt feine, durchsichtige, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 212 –214°. Derselbe Körper wurde synthetisch aus dem Tribenzylarsin und Schwefel erhalten. Es wurde ein Gramm Arsin in Eisessig gelöst und mit 0,1 grm Schwefel, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt. Anfangs blieb die so erhaltene Lösung klar, doch bei längerem Kochen unter Rückflusskühlung schied sich ein Teil des, selbst in kochendem Eisessig schwer löslichen, Sulfids fein krystallinisch aus. Zur Analyse wurde das Sulfid mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

0,2755 grm Substanz gaben 0,1663 Ba SO_4 entsprechend 0,02287 grm Baryum.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 AsS$:	Gefunden:
S = 8,43 %.	8,31 %.

Reduktion des Oxydes.

Da sich bei der oben beschriebenen Reaktion stets ziemliche Mengen des Tribenzylarsinoxydes bildeten, und sich dies als wenig reaktionsfähig erwies, so suchte ich dasselbe durch Reduktionsmittel in das Arsin überzuführen. Hierbei zeigte sich das Oxyd sehr widerstandsfähig. Von phosphoriger Säure und von naszirendem Wasserstoff wird es in alkoholischer Lösung nicht reduzirt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Rückflusskühler konnte ich aus demselben auch kein Arsin erhalten. Dagegen wird es sehr leicht in dieses übergeführt, wenn es in Eisessig gelöst und mit Zink und einigen Tropfen konzentrirter Salzsäure versetzt wird. Die Reduktion vollzieht sich schon in der Kälte auch ohne Salzsäure, geht aber bei Gegenwart derselben und bei etwas erhöhter Temperatur schneller vor sich. Man darf nicht zu viel Salzsäure zusetzen und nicht zu stark erhitzen, da bei zu heftiger und langer Einwirkung des naszirenden Wasserstoffs metallisches Arsen ausgeschieden wird. Man verfährt am vorteilhaftesten folgendermassen: Das Tribenzylarsinoxyd wird in einem grossen Reagenzglase in Eisessig gelöst (auf 6 grm Oxyd etwa 80 cbcm Eisessig) und mit frisch angeätztem Stangenzink und einigen Tropfen kon-

zentrirter Salzsäure versetzt. Der durch diese sich bildende Niederschlag von Tribenzylarsinoxychlorid wird durch Erwärmen im Wasserbade von 50°—60° wieder in Lösung gebracht. Die anfangs stürmische Wasserstoffentwickelung hört bald auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein grosser Teil des Arsins in schönen Krystallen aus; das in Lösung gebliebene wird durch Zusatz von vielem Wasser gefällt.

Additionsprodukte des Tribenzylarsins mit Alkyljodiden.

Das Tribenzylarsin löst sich in den Alkyljodiden leicht auf, vereinigt sich mit denselben aber erst bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Da stets eine teilweise Verharzung, die bei den höheren Homologen recht bedeutend ist, stattfindet, so ist die Ausbeute eine wenig befriedigende. Wendet man nur einen geringen Ueberschuss von Jodid an, so erstarrt nach dem Erkalten die Masse schön krystallinisch. Sie wird dann mit Aether behandelt, wodurch sich das Alkyljodidadditionsprodukt rein weiss ausscheidet, und dieses wird aus Wasser umkrystallisirt. Alle diese Additionsprodukte sind von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, werden von kochendem Wasser verhältnismässig leicht aufgenommen und lösen sich leicht in Alkohol. Es nimmt die Löslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, während die Löslichkeit in Aether, von dem die niedrigsten Glieder nur unbedeutend aufgenommen werden, in demselben Sinne zunimmt. An der Luft färben sich diese Additionsprodukte gelblich; sie sind durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet und bilden, aus dem ihnen entsprechenden Jodid umkrystallisirt, die am besten ausgebildeten Krystalle. Der Schmelzpunkt derselben liegt ganz nahe bei einander; eine Ab- oder Zunahme scheint durch den steigenden Kohlenstoffgehalt nicht bedingt zu sein. Das Jod lässt sich in ihnen durch direktes Ausfällen mit Silbernitrat aus alkoholischer

Lösung bestimmen; es muss aber das erhaltene Jodsilber nicht nur mit kochendem Wasser, sondern auch mit heissem Alkohol nachgewaschen werden.

Tribenzylmethylarsoniumjodid $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$.

Tribenzylarsin vereinigt sich mit Methyljodid ganz leicht beim Erhitzen mit demselben im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Der vollständig krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wird durch Zerreiben in Aether gereinigt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält aus ersterem feine Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Aus letzterem scheidet sich der Körper in rhombischen Krystallen aus, die anfangs undurchsichtig, bei längerem Liegen im Lösungsmittel aber durchsichtig werden. Dieselben sind, wie Herr Prof. Dr. Arzruni gütigst feststellte, „tafelartig nach einer der Symmetrieebenen. „Von ferneren Flächen ist ein Prisma und eine zweite senkrecht „zu diesem und zur Tafelfläche gelegene Symmetrieebene vor„handen. Durch die Tafelfläche zwei senkrecht zur Prismen„zone liegende Büschel, sichtbar. Die Normale zur Tafelfläche „ ist erste Mittellinie."

0,5083 grm Substanz ergaben 0,2423 grm Ag J, entsprechend 0,13091 grm J.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$:	Gefunden:
J = 25,89 %	= 25,75 %

Wird eine wässerige Lösung des Tribenzylmethylarsoniumjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, so bildet sich Jodsilber und die durch Filtration von diesem befreite Lösung zur Trockne verdampft, liefert eine syrupartige, stark alkalische Masse, die beim Stehen an der Luft Kohlensäure aufnimmt und dadurch fest wird. Bei der Neutralisation mit Salzsäure entsteht hieraus Tribenzylmethylarsoniumchlorid. Die Base ist demnach

Tribenzylmethylarsoniumhydroxyd $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$.

Kocht man dieses mit konzentrirter Kalilauge, so wird Toluol abgespalten, und als Rückstand bleibt eine ölartige, in Alkohol leicht lösliche Substanz, die erst nach langem Stehen fest wird; von anhaftendem Harz konnte sie nicht befreit

werden, denn sowohl beim Umkrystallisiren, wie beim Lösen und Ausfällen schied sich ausser dem vermeintlichen Dibenzylmethylarsinoxyd stets ein solches mit aus. Es musste daher von einer Analyse Abstand genommen werden. Die Umsetzung hierbei ist vermutlich entsprechend der des Triphenylmethylphosphoniumhydroxydes nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} = C_7H_8 + (C_7H_7)_2As\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix}$$

verlaufen.

Tribenzylmethylarsoniumchlorid $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}$,

wie oben erwähnt, aus der Base durch Neutralisation mit Salzsäure darstellbar, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und krystallisirt daraus in derben, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 201°. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen in Salzsäure löslichen, gelben Niederschlag, der bei 173° schmilzt und der Analyse zufolge ein Platindoppelsalz von der Formel $\left[(C_7H_7)_3\,CH_3\,As\,Cl\right]_2 PtCl_4$ ist.

Analyse von $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$: 0,3575 grm Substanz lieferten 0,1275 grm Ag Cl entsprechend 0,03109 grm Cl.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$:	Gefunden:
Cl = 8,89 %.	8,69.

Der Platingehalt des Platindoppelsalzes wurde durch Glühen der Substanz im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom bestimmt:

0,1277 grm Substanz gaben 0,0220 grm Pt.

Berechnet für $\left[(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 17,18 %.	17,22 %.

Tribenzylaethylarsoniumjodid $(C_7H_7)_3As\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$.

Mit Jodaethyl vereinigt sich das Tribenzylarsin ebenso leicht und vollständig wie mit Jodmethyl. Zweistündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade genügt zur

Addition beider Körper. Hat man einen grossen Ueberschuss von Jodaethyl angewandt, so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten gallertartig; auf Zusatz von Aether scheidet sich daraus das Jodid ab. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 148°.

0,3294 grm Substanz gaben 0,1544 grm AgJ entsprechend 0,083 grm J.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As\,{}^{C_2H_5}_{J}$:	Gefunden:
J = 25,17 %	= 25,32 %

Tribenzylpropylarsoniumjodid $(C_7H_7)_3As\,{}^{C_3H_7}_{J}$.

Mit dem normalen Propyljodid verbindet sich das Tribenzylarsin nicht mehr in der glatten Weise, wie mit den beiden niederen Homologen, denn es findet beim Erhitzen beider im zugeschmolzenen Rohr eine nicht unbedeutende Verharzung statt. Die Vereinigung geht noch bei 100° vor sich, doch ist ein vier- bis fünfstündiges Erhitzen nötig. Das Reaktionsprodukt ist gallertartig und grünlich gefärbt. Es wird mit Aether verrührt und der abfiltrirte Rückstand mit Wasser gekocht. Tribenzylpropylarsoniumjodid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in tafelförmigen, stark verzerrten, scheinbar monoklinen Krystallen aus. Es schmilzt bei 145—146°.

0,3465 grm Substanz gaben 0,1573 grm AgJ enthaltend 0,0849 grm J.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As\,{}^{C_3H_7}_{J}$:	Gefunden:
J = 24,47 %	= 24,52 %

Tribenzylisopropylarsoniumjodid $(C_7H_7)_3As\,{}^{C_3H_7}_{J}$.

Die Darstellung der Isopropylverbindung geschieht in derselben Weise, wie die des Normal-Propyladditionsproduktes. Es findet hierbei eine starke Verharzung statt. Aus Alkohol krystallisirt es in groben, flachen, nicht ganz klaren Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

Von 0,3064 grm Substanz erhielt ich 0,140 grm AgJ entsprechend 0,0756 grm J.

Berechnet für $(C_7H_7)_3As\,{}^{C_3H_7}_{J}$:	Gefunden:
J = 24,47 %	= 24,68.

Tribenzylisoamylarsoniumjodid $(C_7 H_7)_3 As \overset{C_5H_{11}}{J}$.

Tribenzylarsin verbindet sich mit Isoamyljodid im zugeschmolzenen Rohr fast in derselben glatten Weise, wie mit Jodmethyl. Da dieses Additionsprodukt in Aether ziemlich löslich ist, so kann man es zur Reinigung aus demselben umkrystallisiren. Aus Alkohol scheidet es sich in monosymmetrischen Krystallen aus. Herr Prof. Dr. Arzruni hat dieselben gütigst untersucht: „Langprismatische Krystalle mit „schräger Auslöschung. Im convergenten Lichte zwei Büschel „in einer zur Symmetrieebene normalen Ebene. Ziemlich starke „Lichtbrechung und lebhafte Interferenzfarben." Diese Verbindung schmilzt bei 146°.

0,4471 grm Substanz lieferten 0,1895 grm Ag J.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 As \overset{C_5H_{11}}{J}$:	Gefunden:
J = 23,23.	22,90.

Benzylhaloidverbindungen des Tribenzylarsins.

Tetrabenzylarsoniumchlorid $(C_7 H_7)_4 As Cl$.

Wird das Tribenzylarsin mit Benzylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so addiren sich beide Körper teilweise. Erhitzt man dieselben aber im zugeschmolzenen Rohr etwa drei Stunden auf 170°—175°, so bildet sich fast quantitativ Tetrabenzylarsoniumchlorid. Der Rohrinhalt erstarrt beim Erkalten krystallinisch und kann durch Auswaschen mit Petroleumäther oder Aether von überschüssigem Benzylchlorid befreit werden. Das Additionsprodukt scheidet sich dann in weisser, pulvriger Form ab. Zur Darstellung desselben darf nur ein kleiner Ueberschuss von Benzylchlorid genommen werden; auch darf man die Temperatur nicht höher als 180° gehen lassen, da andernfalls eine Zersetzung stattfindet. Das Tetrabenzylarsoniumchlorid schmilzt bei 160°, ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen,

aber wohl ausgebildeten, sehr flächenreichen, triklinen Formen, die eine Molekel Krystallwasser enthalten. Gegen Chlorwasserstoffsäure ist es sehr beständig, trockenes Gas wirkt selbst in der Wärme nicht darauf ein und konzentrirte Salzsäure führt erst bei hoher Temperatur und unter Druck eine langsame Zersetzung herbei. Die wässrige Lösung giebt Niederschläge mit Salpetersäure, Kaliumbichromat, Kaliumsulfocyanat, Pikrinsäure, Jod- und Bromkalium, von denen jedoch nur die mit den beiden letzteren untersucht wurden.

0,3132 grm Substanz verloren, bei 100—110° getrocknet, 0,0122 grm H_2O. 0,5057 grm Substanz, denselben Bedingungen unterworfen, verloren 0,0202 grm H_2O.

0,3423 grm Substanz in Alkohol gelöst und mit Silberintrat und Salpetersäure versetzt, lieferten 0,0968 grm AgCl entsprechend 0,02393 grm Cl.

Berechnet für $(C_7 H_7)_4 As Cl + H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$H_2O = 3{,}65$	3,82	3,99	—
$Cl = 7{,}20$	—	—	6,99

0,3800 grm der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,116 gr AgCl, entsprechend 0,02868 grm Cl.

Berechnet für $(C_7 H_7)_4 As Cl$:	Gefunden:
$Cl = 7{,}47$.	$= 7{,}54$.

Die wässrige Lösung des Tetrabenzylarsoniumchlorides mit Platinchlorid versetzt, giebt einen dichten, gelben, in Alkohol und Wasser unlöslichen Niederschlag von Tetrabenzylarsoniumplatinchlorid $\left[(C_7 H_7)_4 AsCl\right]_2 Pt Cl_4$. Zur Ermittelung des Platingehaltes glühte ich die Substanz bis zum konstanten Gewicht abwechselnd im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom.

0,317 grm Substanz geben 0,049 grm Platin.

Berechnet für $\left[(C_7 H_7)_4 As Cl\right]_2 Pt Cl_4$:	Gefunden:
$Pt = 15{,}32\ \%$.	15,45 %.

Tetrabenzylarsoniumjodid $(C_7 H_7)_4 As J$.

Auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu einer wässrigen Lösung des Tetrabenzylarsoniumchlorides entsteht ein weisser

Niederschlag, der seiner Bildungsweise und der Analyse zufolge Tetrabenzylarsoniumjodid ist. Dasselbe habe ich noch auf eine andere, höchst eigenartige Weise erhalten. Bei meinen Versuchen nämlich, das Tribenzylarsinoxyd zu reduciren, kochte ich, wie bereits kurz erwähnt, dasselbe auch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Rückflusskühler. Hierbei bildet sich nun zunächst ein rotes Harz, das durch Auswaschen mit Aether und Umkrystalliren aus Wasser vollkommen reines Tetrabenzylarsoniumjodid liefert. Der Verlauf dieser Reaktion erklärt sich dadurch, dass ein Teil des Oxydes durch Jodwasserstoffsäure zu Arsin reduzirt, ein anderer unter Bildung von Benzyljodid gänzlich zersetzt wird, und dann eine Vereinigung der beiden Substanzen eintritt. Das Tetrabenzylarsoniumjodid schmilzt bei 168°; ist leicht löslich in Alkohol, woraus es in durchsichtigen, derben Nadeln krystallisirt und schwer löslich in heissem Wasser, aus dem es sich in seidegläzenden, feinen Blättchen ausscheidet, die beim Liegen am Lichte gelblich werden. Zur Jodbestimmung wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt:

0,3614 grm Substanz gaben 0,1500 grm AgJ entsprechend 0,08104 grm J.

Berechnet für $(C_7 H_7)_4 As J$:	Gefunden:
J = 22,41 %.	22,42 %.

Giebt man zu einer alkoholischen Lösung dieses Jodides alkoholische Jodlösung, so scheidet sich ein brauner, krystallinischer Körper ab. Wird derselbe aus Alkohol umkrystallisirt, wovon er ziemlich schwer aufgenommen wird, so scheiden sich anfangs braune, breite Krystalle ab und die Flüssigkeit bleibt rotbraun gefärbt. Bei längerem Stehen wird letztere jedoch ganz klar und die braunen Krystalle gehen in rote, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 149–150° über. Einer Analyse zufolge, in der das Jod durch Glühen der Substanz mit Kalk in der gewöhnlichen Weise bestimmt wurde, sind dieselben Tetrabenzylarsinperjodid von der Formel $(C_7 H_7)_4 As J_3$.

0,2116 grm Substanz ergaben 0,1820 grm Ag J entsprechend 0,0983 grm J.

Berechnet für $(C_7H_7)_4AsJ_3$:	Gefunden:
J = 46,42 %	= 46,47 %

Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Tetrabenzylarsoniumjodides mit frisch gefälltem Silberoxyd wird das Jod durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so dass Tetrabenzylarsoniumhydroxyd $(C_7H_7)_4AsOH$ entsteht. Dasselbe bildet eine alkalische Flüssigkeit, die aus der Luft Kohlensäure aufnimmt und dadurch fest wird. Beim Erhitzen mit Alkalien spaltet es Toluol ab, wobei Tribenzylarsinoxyd zurückbleibt. Bei der Neutralisation mit Halogenwasserstoffsäuren bildet diese Base Tetrabenzylhaloidverbindungen. Ich habe aus ihr auf diese Weise dargestellt das

Tetrabenzylarsoniumbromid $(C_7H_7)_4AsBr + H_2O$.

Feine, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte 173°. Aus dem entsprechenden Chlorid erhält man es durch Fällen der wässerigen Lösung desselben mit Bromkalium.

I. 0,5670 grm Substanz verloren im Luftbade von 105° 0,0195 grm H_2O,
II. 0,3479 grm „ „ „ „ „ „ 0,0119 grm H_2O.

Berechnet für $(C_7H_7)_4AsBr + H_2O$	Gefunden:	
	I.	II.
H_2O = 3,35 %.	3,43%	3,42%.

0,3235 grm der bei 105° getrockneten Substanz lieferten 0,1155 grm AgBr entsprechend 0,04915 grm Br.

Berechnet für $(C_7H_7)_4AsBr$:	Gefunden:
Br = 15,40 %.	15,19 %.

Von den drei Tetrabenzylarsenhaloidverbindungen ist das Chlorid, die in Wasser und Alkohol am leichtesten lösliche, ihm folgt das Bromid und dann das Jodid, so dass aus einer wässrigen Lösung des Chlorides durch Brom- oder Jodkalium die beiden anderen gefällt werden. Auf gleiche Weise liefert das Bromid durch Zusatz von Jodkaliumlösung das Jodid.

III.

Dibenzylarsinsäure und ihre Derivate.

Dibenzylarsintrichlorid $(C_7 H_7)_2 As Cl_3$.

Wie bereits erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Benzylchlorid neben Tribenzylarsin als zweites Hauptprodukt Dibenzylarsintrichlorid, das durch Behandeln mit Wasser in Dibenzylarsinsäure übergeht. Wegen der leichten Zersetzbarkeit und wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins anderer Produkte in dem Reaktionsgemisch konnte dieses Chlorid aus demselben nicht isolirt werden. Dass dasselbe aber wirklich darin vorhanden ist, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass der Destillationsrückstand in wasserfreiem Aether klar löslich ist, mit gewöhnlichem, also feuchtem Aether aber sogleich einen Niederschlag von dem Oxychloride der Dibenzylarsinsäure liefert. Dies, als in Aether unlöslich, ist also noch nicht in dem Rückstande fertig enthalten, sondern entsteht erst durch Feuchtigkeit, was wohl kaum anders möglich ist, als entsprechend der Gleichung:

$$(C_7 H_7)_2 AsCl_3 + 2H_2O = (C_7 H_7)_2 As (OH)_2 Cl + 2HCl.$$

Da die Dibenzylarsinsäure beim Digeriren mit Salzsäure leicht Benzylchlorid und Arsenchlorür bildet, wie unten ausführlicher beschrieben wird, so wurde von einem Versuche Abstand genommen, das Dibenzylarsintrichlorid auf demselben Wege darzustellen, den Baeyer zur Erlangung des Kakodyltrichlorids eingeschlagen hat — Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Kakodylsäure. Tribenzylarsin wird durch längeres Erhitzen mit Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohr

auf 200° ebenfalls in das Dibenzylarsintrichlorid übergeführt. Da sich eine Molekel Tribenzylarsin und drei Molekeln Benzylchlorid nach der Gleichung:

$(C_7 H_7)_3 As + 3 C_7 H_7 Cl = (C_7 H_7)_2 AsCl_3 + 2 (C_7 H_7)_2$

umsetzen könnten, so suchte ich im Reaktionsprodukt Dibenzyl nachzuweisen. Dasselbe hatte sich jedoch nicht gebildet, wohl aber Toluol. Es lässt sich der dieser Umwandlung zu Grunde liegende Prozess daher wohl kaum anders erklären, als dadurch, dass sich das Benzylchlorid unter den vorhandenen Bedingungen (hohe Temperatur und Druck) zersetzt und dabei Salzsäure abspaltet, die dann auf anfangs gebildetes Tetrabenzylarsoniumchlorid einwirkt entsprechend der Gleichung:

$(C_7 H_7)_4 AsCl + 2HCl = (C_7 H_7)_2 AsCl_3 + 2C_7 H_8.$

Gegen eine solche Annahme spricht allerdings die grosse Beständigkeit des Tetrabenzylarsoniumchlorides gegen Salzsäure, trotzdem glaube ich aber diese Erklärung für richtig halten zu dürfen, da die Einwirkungsbedingungen bei dem Erhitzen mit Benzylchlorid andere sind, als die beim Erhitzen mit Salzsäure für sich.

Dibenzylarsinsäure $(C_6 H_5 CH_2)_2 AsO OH$.

Die Dibenzylarsinsäure ist das Phenylderivat der Kakodylsäure, das an Stelle je eines Wasserstoffatomes der beiden Methyle dieser je ein Phenyl enthält. Man könnte sie daher auch Phenylkakodylsäure bezeichnen, ein Name, der jedoch schon von A. Michaelis [1]) der Diphenylarsinsäure $(C_6 H_5)_2 As O. OH$ gegeben worden ist, da diese eine Kakodylsäure darstellt, in der die beiden Methyle durch Phenyle ersetzt sind. Sie ist ferner isomer mit der bei 167° schmelzenden von La Coste dargestellten p-Ditolylarsinsäure $(CH_3 C_6 H_4)_2 As O. OH$ [2]), die in ihren Eigenschaften von der Benzylverbindung gänzlich verschieden ist. Aus Alkohol krystallisirt die Dibenzylarsinsäure in weissen, stark lichtbrechenden

[1]) A. Michaelis: Ber. chem. Ges. 9, 1569.

[2]) La Coste u. A. Michaelis: Ann. Chem. Pharm. 201,255. La Coste: Ann. Chem. Pharm. 208,21.

perlmutterglänzenden Blättchen, die so an- und durcheinander verwachsen, dass sie weder gemessen noch optisch untersucht werden konnten. Die Krystalle sind an der Luft beständig, ohne allen Geruch und von salzig bitterem Geschmack. Sie fühlen sich talkartig an und wirken heftig reizend auf die Schleimhäute. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kochendem Wasser, wenig in Aether, Benzol und Aceton. Sie schmilzt im ganz reinen Zustande bei 210° ohne Zersetzung, scheidet aber bei höherer Temperatur Arsen ab unter Bildung von Benzaldehyd und Dibenzyl. Diese Zersetzung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5CH_2)_2\,AsO(OH) = As_2 + 2H_2O + 2C_6H_5COH + C_6H_5\text{-}CH_2 - CH_2C_6H_5.$$

Die Dibenzylarsinsäure ist einbasisch und bildet mit Metalloxyden wohl charakterisirte Salze. Von diesen sind die der Alkalien in Alkohol und Wasser leicht, die der Erdalkalien schwerer löslich und die der Schwermetalle unlöslich. Auch mit den Halogenwasserstoffsäuren, sowie der Salpetersäure bildet sie analog der Kakodylsäure salzartige Verbindungen, die wenig beständig sind. Durch concentrirte Salzsäure wird die Dibenzylarsinsäure vollständig zu Arsenchlorür, Benzylchlorid und Toluol zersetzt. Der Vorgang ist dadurch zu erklären, dass drei Molekeln Salzsäure auf eine Molekel Dibenzylarsinsäure einwirken unter Bildung von Wasser und Dibenzylarsintrichlorid, das seinerseits durch Salzsäure in Benzylchlorid, Toluol und Arsenchlorür gespalten wird. Folgende Gleichungen veranschaulichen dies:

I. $(C_6H_5CH_2)_2\,AsO.OH + 3HCl = 2H_2O + (C_7H_7)_2\,AsCl_3$.

II. $(C_6H_5CH_2)_2\,AsCl_3 + HCl = C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CH_3 + AsCl_3$.

Ein Versuch, der diese Zersetzung bestätigte, wurde folgendermassen ausgeführt: 10 grm Dibenzylarsinsäure wurden längere Zeit mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, die hierbei sich bildenden und als Oel sich abscheidenden Kohlenwasserstoffverbindungen mit Wasserdämpfen überdestillirt, und das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem

Abdestilliren des Aethers blieb eine stark nach Benzylchorid riechende Flüssigkeit zurück, die, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fraktionirten Destillation unterworfen, sich als ein Gemisch von Benzylchlorid und Toluol erwies. Dass diese Zersetzung vollkommen quantitativ verläuft, ergiebt sich daraus, dass man mit Hülfe derselben den Arsengehalt der Dibenzylarsinsäure quantitativ bestimmen kann. Zu diesem Ende löste ich die Säure durch Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, filtrirte durch ein nasses Filter vom Benzylchlorid und Toluol ab und fällte die Arsensäure mit Magnesiagemisch. Das arsensaure Ammonium-Magnesium wurde bei 103—105° getrocknet und Bunsen's neuesten Angaben[1]) zufolge als wasserfrei in Rechnung gebracht.

I. Von 0,3761 grm Substanz erhielt ich 0,2341 grm MgH_4NAsO_4 entsprechend 0,09703 grm As.

II. 0,3278 grm Substanz lieferten 0,2027 grm $MgNH_4AsO_4$ entsprechend 0,08402 grm As.

III. 0,2401 grm Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5093 grm CO_2 und 0,1160 grm H_2O entsprechend 0,1389 grm C und 0,01291 grm H.

IV. 0,2478 grm Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,526 grm CO_2 entsprechend 0,1434 grm C und 0,1170 grm H_2O entsprechend 0,01302 grm H.

Berechnet für $(C_7H_7)_2AsOOH$:		Gefunden:		
	I	II	III	IV
As = 25,88	25,80	25,63	—	—
C = 58,04	—	—	57,87	57,89
H = 5,18	—	—	5,38	5,25
O = 10,90	—	—	—	—
100,00.				

Salze der Dibenzylarsinsäure.

Die Dibenzylarsinsäure ist sehr leicht löslich in Kali- und Natronlauge. Eine derartige Lösung, durch genaues Neutralisiren von Dibenzylarsinsäure und reiner Kali- oder Natronlauge dargestellt und durch Eindampfen concentrirt, setzt zwar einzelne Krystalle ab, behält aber eine syrupartige Beschaffenheit; beim vollständigen Verdampfen auf dem Wasserbade liefert

[1]) Bunsen: Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 314.

sie einen zähen Krystallbrei. Dieser, in Alkohol gelöst und filtrirt, scheidet so zerfliessliche Krystalle ab, dass von einer Analyse derselben Abstand genommen wurde.

Dibenzylarsinsaures Baryum $\left[(C_7H_7)_2\,AsOO\right]_2\,Ba + 8\,aq.$

Löst man Dibenzylarsinsäure unter gelindem Erwärmen in Barytwasser auf und lässt die Lösung längere Zeit an der Luft stehen, damit der überschüssige Baryt in kohlensaures Baryum übergeht, so scheidet sich bei weiterem Verdunsten dibenzylarsinsaures Baryum krystallinisch ab. Wird nun der ganze Rückstand mit Alkohol digerirt und vom ungelösten Baryumcarbonat abfiltrirt, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats das dibenzylarsinsaure Baryum in grossen, weissen, tafelförmigen Aggregaten. Zur Ermittelung des Baryumgehaltes wurde das bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknete Salz in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Salzsäure versetzt:

0,2766 grm der bei 120—130° getrockneten Substanz gaben 0,0897 grm $BaSO_4$ entsprechend 0,05274 grm Ba.

Berechnet für $\left((C_7H_7)_2\,AsO_2\right)_2$ Ba:	Gefunden:
Ba = 19,17 %.	19,07 %.

0,2949 grm Substanz verloren beim Trocknen bei 120°—130° 0,0493 grm H_2O.

Berechnet für $\left[(C_7H_7)_2\,AsO_2\right]_2$ Ba + 8 H_2O:	Gefunden:
H_2O = 16,76 %.	16,72 %.

Dibenzylarsinsaures Calcium $(C_{14}H_{14}AsO_2)_2\,Ca + 6\,H_2O$.

In analoger Weise wie das Baryumsalz lässt sich auch das Calciumsalz der Dibenzylarsinsäure darstellen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in blättrigen, stark verwachsenen Krystallen. Zur Ermittelung des Calciumgehaltes wurde wie bei der vorerwähnten Baryumbestimmung unter Anwendung einer alcoholischen Lösung verfahren.

0,3676 der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0,812 grm $CaSO_4$ entsprechend 0,02348 grm Ca.

Berechnet für $(C_{14}H_{14}AsO_2)_2$ Ca:	Gefunden:
Ca = 6,47 %.	6,42 %.

Beim Trocknen bei 130° verloren 0,7015 grm Substanz 0,1060 grm H_2O.

Berechnet für $(C_{14}H_{14}AsO_2)_2Ca + 6H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 14{,}87\ \%$.	15,11 %.

Baryum- und Calciumsalz können auch durch Zusatz von wässerigem Kalk- oder Barythydrat zu einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten werden. Es scheidet sich dann das betreffende Salz in schöner krystallinischer Form aus.

Dibenzylarsinsaures Silber $(C_7H_7)_2AsO_2Ag$.

Die wässerige oder alkoholische Lösung der Dibenzylarsinsäure scheidet bei Zusatz von salpetersaurem Silber einen dicken, amorphen, weissen Niederschlag aus, der sich bei Einwirkung des Lichtes stark bräunt. In Wasser und Alkohol ist derselbe unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnter Salpetersäure und etwas in Ammoniak. Er ist den Silberbestimmungen zufolge dibenzylarsinsaures Silber. Diese Phenylkakodylsäure unterscheidet sich demnach wesentlich von der Kakodylsäure in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silber, denn letztere bildet damit ein sehr unbeständiges Doppelsalz von kakodylsaurem und salpetersaurem Silber. Das zur Analyse benutzte Salz wurde aus dem mehrmals umkrystallisirten Kaliumsalz durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat gewonnen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure gefällt.

Von 0,5137 grm Substanz erhielt ich 0,1844 grm Ag Cl entsprechend 0,1388 grm Ag.

0,4747 grm Substanz gaben 0,1705 grm Ag Cl entsprechend 0,1283 grm Ag.

Berechnet für $(C_7H_7)_2AsO_2Ag$:	Gefunden:	
	I	II
$Ag = 27{,}18\ \%$.	27,02 %.	27,03 %.

Verbindungen der Dibenzylarsinsäure mit Säuren.

Die Dibenzylarsinsäure hat die Eigenschaft, sich mit einer Molekel einer einbasischen Säure zu verbinden, ähnlich, wie dies bei der Kakodylsäure der Fall ist. Diese Verbindungen

leiten sich wahrscheinlich von dem Hydroxyd $(C_7 H_7)_2 As (OH)_3$ ab, indem ein Hydroxyl durch ein Halogen oder einen Säurerest ersetzt ist.

$$(C_7 H_7)_2 AsO. OH, H Cl. = (C_7 H_7)_2 As \overset{(OH)_2}{Cl}$$

$$(C_7 H_7)_2 AsO. OH, H NO_3 = (C_7 H_7)_2 As \overset{(OH)_2}{NO_3}$$

Dibenzylarsinsäure und Salzsäure.

Kocht man fein pulverisirte Dibenzylarsinsäure mit mässig verdünnter Salzsäure, so wird sie leicht vollständig gelöst, und in der Kälte scheidet diese Lösung feine weisse Nadeln ab, die bei 128° schmelzen. Dieselben sind wenig beständig. Sie nehmen beim Liegen an der Luft infolge molekularer Umlagerung den Geruch nach Benzylchlorid an, werden durch Wasser in die Säure übergeführt und zersetzen sich beim Erwärmen, ohne dabei Wasser abzuspalten. Da dieser Körper die für eine nach der Formel $(C_7 H_7)_2 AsO_2 H_2 Cl$ zusammengesetzte Verbindung berechneten Mengen Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, so entspricht er Bunsen's basischem Kakodylsuperchlorid, das auf ähnliche Weise erhalten wird. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure und bei Anwendung gelinder Wärme gelöst.

0,4548 grm Substanz lieferten 0,1995 grm Ag Cl entsprechend 0,04933 grm Cl.

0,2527 grm Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat 0,4578 grm CO_2 und 0,115 grm H_2O enstprechend 0,1247 grm C und 0,01312 grm H.

Berechnet für $(C_7 H_7)_2 As \overset{(OH)_2}{Cl}$:	Gefunden:	
	I	II
Cl = 10,81 %.	10,84 %.	
C = 51,44 %.	—	51,35 %.
H = 4,91 %.	—	4,90 %.

Dibenzylarsinsäure und Bromwasserstoffsäure,

Das dem eben beschriebenen Chlorid entsprechende Bromid kann auf gleiche Weise wie jenes dargestellt werden. Es ist sehr leicht zersetzlich, bildet beim Liegen an der Luft sofort

Benzylbromid, das sich durch seinen heftig zu Thränen reizenden Geruch leicht zu erkennen giebt, und kann in ganz analysenreiner Form nicht mehr erhalten werden. Die frisch dargestellten Krystalle sind lang prismatisch und riechen nach Benzylbromid, von dem sie nicht befreit werden können, da durch Nachwaschen mit anderen Agentien als verdünnter Bromwasserstoffsäure der Bromgehalt der Substanz verringert wird. Von mehreren übereinstimmenden Analysen sei die folgende angeführt:

Von 0,4679 grm Substanz erhielt ich 0,2275 grm Ag Br entsprechend 0,0968 grm Br oder 20,7 %, während für $(C_7 H_7)_2 As \overset{(OH)_2}{Br}$ 21,55 % Br berechnet sind.

Dibenzylarsinsäure und Salpetersäure.

Eine durch Kochen von gepulverter Dibenzylarsinsäure mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2—1,3 erhaltene Lösung scheidet beim Erkalten feine lange, seideglänzende Nadeln aus, die bei 128°—129° schmelzen. Sie sind etwas beständiger wie die entsprechenden Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Dibenzylarsinsäure und besitzen die Zusammensetzung $(C_7 H_7)_2$ AsO. OH, HNO_3. Von Wasser werden sie in Salpetersäure und Dibenzylarsinsäure zersetzt.

0,8080 grm Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Spirale von Kupfer verbrannt bei 744 mm Druck 27 cbcm N von 15° entsprechend 0,3094 grm N.

Berechnet für $(C_7 H_7)_2 As \overset{(OH)_2}{NO_3}$: Gefunden:

N = 3,97 %. = 3,83 %.

Die zu dieser Körperreihe gehörende Jodwasserstoffsäureverbindung scheint nicht mehr existenzfähig zu sein, denn verdünnte Jodwasserstoffsäure wirkt in der Kälte auf Dibenzylarsinsäure nicht ein und zersetzt sie in der Wärme.

Dibenzylarsinoxysulfhydrat: $(C_7 H_7)_2$ As O SH.

Leitet man in eine alkalische Lösung der Dibenzylarsinsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff und neutralisirt dann mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein weisses, flockiges Pulver aus, das in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich ist und

aus letzterem in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Dieselben sind schwefelhaltig und schmelzen bei 197—199°. Ihrer Entstehung sowie der Analyse zufolge scheinen sie Dibenzylarsinsäure zu sein, deren Hydroxylgruppe durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt ist. Zur Schwefel- und Arsenbestimmung wurde die Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 180° oxydirt.

0,2630 grm Substanz ergaben 0,2004 grm $BaSO_4$ entsprechend 0,02755 grm S und 0,1340 grm $Mg_2As_2O_7$ entsprechend 0,06487 grm As.

0,2114 grm Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0958 H_2O entsprechend 0,01064 grm H und 0,4238 CO_2 entsprechend 0,1155 grm C.

Berechnet für $(C_7H_7)_2AsOSH$:	Gefunden:
S = 10,45	10,47
C = 54,93	54,67
H = 4,90	5,03
As = 24,5	24,66

Verhalten der Dibenzylarsinsäure gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.

Gegen Salpetersäure ist die Dibenzylarsinsäure sehr beständig. Mit verdünnter kann sie, ohne Veränderung zu erleiden, lange am Rückflusskühler gekocht werden. Diese Beständigkeit bietet ein ausgezeichnetes Mittel zu ihrer Befreiung von anderen anhaftenden Benzylarsenverbindungen. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 führt sie beim Kochen in das Nitrat über und concentrirte endlich oxydirt sie zu Benzoesäure und Arsensäure, aber so langsam, dass es stundenlangen Kochens am Rückflusskühler bedarf, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Dibenzylarsinsäure gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: Langsame aber vollständige Oxydation. Rote rauchende Salpetersäure wirkt nitrirend in der Kälte und bei gelinder Wärme, zersetzend beim Kochen. Zeichnet sich somit diese Phenylkakodylsäure durch grosse Beständigkeit gegen oxydirende

Agentien aus, so steht sie hierin doch ihrer Muttersubstanz, der Kakodylsäure, bei Weitem nach. Durch Eintritt der Phenylreste in diese ist also die energische Verwandtschaftskraft, mit der die Methylreste dem Arsen anhaften, nicht unbedeutend gelockert worden. Reduktionsmittel wirken ebenfalls nur schwer auf die Dibenzylarsinsäure ein; naszirender Wasserstoff und Zinnchlorür vermögen aber unter gewissen Bedingungen ziemlich schnell eine Sauerstoffentziehung herbeizuführen. Wird nämlich Dibenzylarsinsäure in Alkohol und concentrirter Salzsäure gelöst und Zink hinzugegeben, so scheidet sich ein weisses, flockiges Pulver aus, das leicht durch geringe Mengen metallischen Arsens einen rotbraunen Anflug erhält. Der Niederschlag durch Waschen mit salzsäurehaltigem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser von anhängenden Zinkverbindungen befreit, stellt ein feines Pulver dar, das chlorfrei, in Alkalien und Säuren unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Eisessig und Chloroform aber zerfliesslich leicht löslich ist. Beim Trocknen an der Luft verbrennt es oder verharzt. Die Chloroformlösung scheidet beim Verdunsten an der Luft wieder Dibenzylarsinsäure aus. Ich versuchte nun, durch Nachwaschen des Reduktionsproduktes unmittelbar nach der Fällung mit Alkohol und mit trocknem Aether und Trocknen in einer Stickstoffatmosphäre dasselbe vor Oxydation zu schützen, konnte aber trotzdem keine zur Analyse geeignete Substanz erhalten. Mehrere Versuche, in der Weise abgeändert, dass ich auf eine alkoholisch-salzsaure Lösung Natriumamalgam einwirken liess, scheiterten ebenfalls, denn durch das lange Auswaschen, das wegen des gleichzeitig entstehenden Chlornatriums unbedingt nötig ist, wird das Reduktionsprodukt verändert. Eine sehr glatte Reduktion findet statt, wenn die Säure in Alkohol und concentrirter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure versetzt wird. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit derselbe, oben beschriebene, weisse, flockige Niederschlag ab, der aber, obwohl ich sämmtliche Operationen mit ihm im Kohlensäurestrom ausführte, stets während des Auswaschens oder beim Trocknen Veränderung erlitt. Ich habe

mehrere Verbrennungen von dem Reduktionskörper ausgeführt, weil ich glaubte, dadurch einige Anhaltspunkte über seine Zusammensetzung zu erhalten; dieselben stimmten aber so wenig unter einander überein, dass ich durch dieselben nichts feststellen konnte. Es scheint aber, dass eine Verbindung $\begin{matrix}(C_7\,H_7)_2\,As\\(C_7\,H_7)_2\,As\end{matrix}$ entsteht, die sehr leicht Sauerstoff unter Bildung von Dibenzylarsinsäure aufnimmt.

Die Dibenzylarsinsäure gehört zu denjenigen Derivaten der Arsensäure $AsO(OH)_3$, welche durch Ersatz von zwei Hydroxylen durch Kohlenwasserstoffreste aus dieser entstehen. Ich lasse zum Vergleiche eine sich selbst erklärende tabellarische Uebersicht der hauptsächlichsten Repräsentanten dieser Körperklasse in ihrem Verhalten gegen einige Reagentien folgen.

Verhalten gegen:	Arsensäure. $AsO(OH)_3$	Dimethylarsinsäure. $AsO(CH_3)_2OH$	Diphenylarsinsäure. $AsO(C_6H_5)_2OH$	Dibenzylarsinsäure. $AsO(CH_2C_6H_5)_2OH$	Ditolylarsinsäure. $AsO(C_6H_4CH_3)_2OH$	Dibenzarsinsäure. $AsO(C_6H_4CO_2H)_2OH$
Wasser, kaltes:	zerfliesslich	leicht löslich	schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Wasser, kochendes:	leicht löslich		leicht löslich	wenig löslich		
Alkohol:	—	löslich	leicht löslich in heissem	wenig löslich in kaltem, löslich in heissem	leicht löslich	schwer löslich
Salzsäure, concent.:	—	löslich unter Bildung v. basischem Kakodylsuperchlorid	—	zersetzt	—	ohne Veränderung auch in heisser löslich
Salzsäure, verdünnte:				Bildung von Dibenzylarsinoxychlorid		
Salpetersäure:	—	ohne Einwirkung		langsame Oxydation zu Arsensäure und Benzoesäure	—	—
Alkalische Kaliumpermanganatlösung:	—	ohne Einwirkung			Oxydation zu Dibenzarsinsäure	—
Silbernitratlösung:	rotbrauner Niederschlag; löslich in HNO_3 u. NH_4OH	Bildung eines Doppelsalzes	weisser Niederschlag	weisser Niederschlag, löslich in HNO_3, schwer löslich in NH_4OH	weisser Niederschlag	—
Löslichkeit der Salze in Wasser: Alkalisalze:	leicht löslich	meistens löslich	sehr leicht löslich		mit wenigen Ausnahmen löslich	löslich
Löslichkeit der Salze in Wasser: Metallsalze:	unlöslich oder schwer löslich		schwer löslich	nicht löslich		wenig löslich
Schmelzpunkte:	—	200°	174°	210°	167°	zersetzt sich ohne zu schmelzen

IV.

Monobenzylarsenchlorür.

Da A. Michaelis und Reese[1]) durch Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsenchlorür im eingeschmolzenen Rohr Monophenylarsenchlorür erhielten, so lag die Vermutung nahe, dass das Tribenzylarsin eine ähnliche Umsetzung zeigen werde. Es wurden deshalb je 10 grm des Tribenzylarsins mit etwa der dreifachen der aus der Gleichung:

$$(C_7 H_7)_3 As + 2 As Cl_3 = 3 (C_7 H_7) As Cl_2$$

berechneten Menge Arsenchlorürs eingeschlossen und zehn bis zwölf Stunden auf 160°—180° erhitzt. Der Rohrinhalt, welcher dann durch wenig ausgeschiedenes metallisches Arsen getrübt war, wurde filtrirt mit Arsenchlorür nachgewaschen, und dann der fraktionirten Destillation unterworfen, die im Vakuum bei 50 mm Druck ausgeführt wurde. Nach mehreren Destillationen wurde so eine farblose, constant bei 175° bei 50 mm Druck siedende ölige Flüssigkeit erhalten. Zwei damit ausgeführte Chlorbestimmungen zeigten, dass dieselbe nicht ganz reines Monobenzylarsenchlorür war.

0,3146 grm Substanz gaben 0,3885 grm Ag Cl entsprechend 0,09607 grm Cl.
0,3864 grm Substanz lieferten 0,4588 grm Ag Cl enstprechend 0,1134 grm Cl.

Berechnet für $(C_7 H_7) As Cl_2$:	Gefunden:	
	I	II
Cl = 29,89 %.	30,53 %.	29,36 %.

Das Monobenzylarsenchlorür erstarrt nicht in der Kälte, bewirkt, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Blasenbildung, an

[1]) Michaelis und Reese: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV, 2876. Reese: Ueber aromat. Antimonverbindungen. Soest 1885.

den Fingerspitzen Umlauf, ganz wie das Phenylarsenchlorür, und zeichnet sich durch sehr leichte Zersetzbarkeit aus. Beim Stehen an der Luft wird es schnell trübe, indem es Sauerstoff aufnimmt und damit in Arsenoxychlorid und Benzylchlorid zerfällt:

$$C_6 H_5 CH_2 As Cl_2 + O = C_6 H_5 CH_2 Cl + As O Cl.$$

Man darf daher bei der Destillation im Vakuum nur ein ganz luftfreies Gas durch die in die Flüssigkeit eintauchende Capillare (zur Vermeidung des Stossens) eintreten lassen, und muss das Destillat in sehr gut schliessenden, durch längeres Erwärmen von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreiten Gefässen aufbewahren. Auch beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien wird es leicht zersetzt, indem statt des erwarteten Benzylarsenoxydes arsenige Säure und Benzaldehyd und Benzoesäure entstehen. Halogene spalten die Verbindung sogleich; Chlor bildet damit z. B. Benzylchlorid und Arsenchlorür. Das Benzylarsenchlorür ist jedenfalls ganz verschieden von dem sehr beständigen Para- und Orthotolylarsenchlorür und auch bei weitem leichter zersetzbar als Methyl- und Aethylarsenchlorür. Eine genauere Untersuchung dieser interessanten Verbindung, aus der sich durch Erhitzen mit Tribenzylarsin wahrscheinlich Dibenzylarsenchlorid wird erhalten lassen, war mir leider nicht möglich, da das mir zu Gebote stehende Material nicht ausreichte.